

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-158187
 (43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl. C07F 7/08
 B01J 23/20
 B01J 31/02
 B01J 31/02
 B01J 31/12
 C08G 77/08
 C08G 77/20
 // C07B 61/00

(21)Application number : 09-318003
 (22)Date of filing : 19.11.1997

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC
 (72)Inventor : ISHIKAWA JUNICHI
 INOUE KOJI
 IWATA KENJI
 ITO MASAYOSHI
 FUJIKAKE SHIRO

(30)Priority

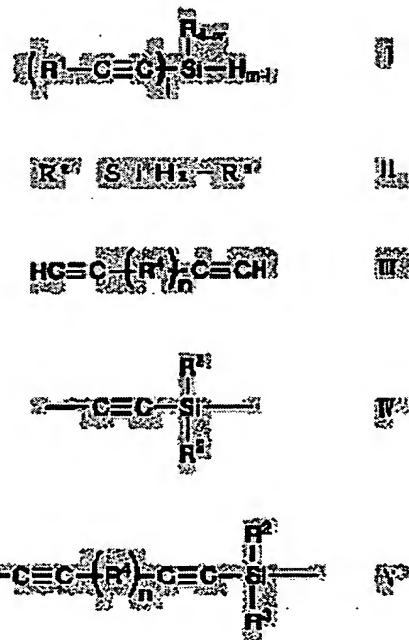
Priority number : 09 92424	Priority date : 10.04.1997	Priority country : JP
09258973	24.09.1997	
09260280	25.09.1997	JP
		JP

(54) PRODUCTION OF COMPOUND CONTAINING SILICON AND POLYMER-CONTAINING SILICON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an industrially useful compound containing silicon and having acetylene bond, and polymer containing silicon simply by reacting a specific (hydro) silyl compound with a (di)ethynyl compound in the presence of metal compounds.

SOLUTION: This compound containing silicon consisting of a silylacetylene compound expressed by formula I [(i) is $\leq m$ positive integer], is obtained by reacting a silyl compound expressed by the formula: R_4-mSiH_m [(m) is ≤ 4 positive integer; R is a 1-30C alkyl, an alkenyl, an alkinyl, phenyl, naphthyl or the like] with an ethynyl compound expressed by the formula: $R_1-C\equiv CH$ (R_1 is H or the same kind as R) in the presence of metal compounds. Further, a polymer containing silicon of formula IV or V is obtained by reacting a hydrosilyl compound expressed by formula II (R_2, R_3 are the same kind with R_1) with a diethynyl compound expressed by formula III [R_4 is a 1-30C alkylene, phenylene or the like; (n) is 0, ≤ 4 positive integer] in the presence of metal



compounds.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-158187

(43)公開日 平成11年(1999)6月15日

(51) Int.Cl. [*]	識別記号	F I
C 07 F 7/08		C 07 F 7/08
B 01 J 23/20		B 01 J 23/20
31/02	1 0 1	31/02
	1 0 2	1 0 1 X
31/12		1 0 2 X
		31/12 X
		審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 21 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平9-318003
(22)出願日	平成9年(1997)11月19日
(31)優先権主張番号	特願平9-92424
(32)優先日	平9(1997)4月10日
(33)優先権主張国	日本 (JP)
(31)優先権主張番号	特願平9-258973
(32)優先日	平9(1997)9月24日
(33)優先権主張国	日本 (JP)
(31)優先権主張番号	特願平9-260280
(32)優先日	平9(1997)9月25日
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72)発明者	石川 淳一 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内
(72)発明者	井上 浩二 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内
(72)発明者	岩田 健二 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内

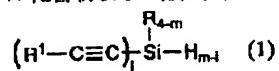
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 含ケイ素化合物および含ケイ素ポリマーの製造方法

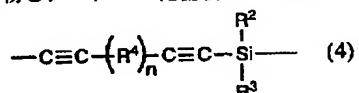
(57)【要約】

【課題】 含ケイ素化合物および含ケイ素ポリマーの製造方法を提供する。

【解決手段】 金属化合物類を触媒として、①シリル化合物とエチニル化合物より一般式(1)



で表されるシリルアセチレン化合物、および②ヒドロシリル化合物とジエチニル化合物より一般式(4)

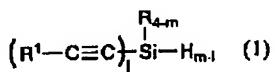


で表される繰り返し単位を有する含ケイ素ポリマーを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $R_{4-m}-SiH_m$ (式中、mは4以下の正の整数であり、Rは炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基でありハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。mが1または2であるときRは各々が同じでも異なるあっていてもよい。)で表されるシリル化合物と $R^1-C\equiv CH$ (式中、 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。)で表されるエチニル化合物を金属化合物類の存在下に反応させることを特徴とする一般式(1) (化1)

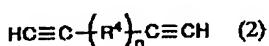
【化1】



(式中、mは4以下の正の整数であり、Rは炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基でありハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。mが1または2であるときRは各々が同じでも異なるあっていてもよい。 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基でありハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。iはm以下の正の整数である。)で表されるシリルアセチレン化合物の製造方法。

【請求項2】 $R^1-SiH_2-R^3$ (式中、 R^1 及び R^3 は互いに独立に、水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、これらの基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。)で表されるヒドロシリル化合物とアセチレンまたは一般式(2) (化2)

【化2】

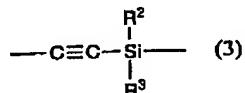


(式中、 R^1 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋により炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、芳香族基と連結した基であり、これらの基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。nは0または4以下の正の整数である。)で表され

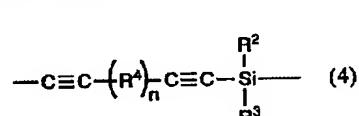
10

るジエチニル化合物を金属化合物類の存在下に反応させることを特徴とする一般式(3) (化3)

【化3】



(式中、 R^1 及び R^3 は互いに独立に、水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、これらの基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。)または一般式(4) (化4)



20

(式中、 R^1 及び R^3 は互いに独立に、水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、これらの基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。 R^1 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋により炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、芳香族基と連結した基であり、これらの基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。nは0または4以下の正の整数である。)で表される繰り返し単位を含むアセチレン結合を有する含ケイ素ポリマーの製造方法。

30

【請求項3】 請求項1において金属化合物類が有機金属化合物類であることを特徴とする一般式(1)で表されるシリルアセチレン化合物の製造方法。

【請求項4】 請求項1において金属化合物類がアルコキシド類であることを特徴とする一般式(1)で表されるシリルアセチレン化合物の製造方法。

【請求項5】 請求項1において金属化合物類が金属アミド類であることを特徴とする一般式(1)で表されるシリルアセチレン化合物の製造方法。

【請求項6】 請求項2において金属化合物類が有機金属化合物類であることを特徴とする一般式(3)または一般式(4)で表される繰り返し単位を含むアセチレン結合を有する含ケイ素ポリマーの製造方法。

【請求項7】 請求項2において金属化合物類がアルコキシド類であることを特徴とする一般式(3)または一般式(4)で表される繰り返し単位を含むアセチレン結合を有する含ケイ素ポリマーの製造方法。

50

3

【請求項8】 請求項2において金属化合物類が金属アミド類であることを特徴とする一般式(3)または一般式(4)で表される繰り返し単位を含むアセチレン結合を有する含ケイ素ポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリル化合物とアセチレン化合物より金属化合物類を触媒として産業上有用な含ケイ素化合物および含ケイ素ポリマーを製造する新規な方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、シリル化合物とアセチレン化合物よりアセチレン結合を有する含ケイ素化合物または含ケイ素ポリマーを合成する方法としては、J. F. Harrodらの論文に記載されている塩化第一銅を触媒、アミン化合物を助触媒とする方法(Hua Qin Liu and John F. Harr od, Canadian Journal of Chemistry, Vol. 68, 1100-1 105 (1990))、本発明者らが提案した塩基性金属酸化物触媒を使用する方法(例えば特開平5-345825、特願平4-240593)が知られている。しかし、J. F. Harrodらの方法では助触媒であるアミン化合物の除去が困難である。また塩基性金属酸化物触媒を使用する方法では、金属水酸化物を高温で熱分解するなどの触媒活性化の手間が必要であった。

【0003】

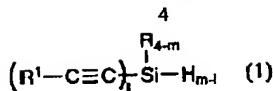
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、金属化合物類を触媒とすることによりシリル化合物とエチニル化合物よりアセチレン結合を有する含ケイ素化合物が、またヒドロシリル化合物とジェチニル化合物より含ケイ素ポリマーが簡便に得られることを見いだした。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、 $R_{4-m}SiH_m$ (式中、mは4以下の正の整数であり、Rは炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基でありハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。mが1または2であるときRは各々が同じでも異なっていてもよい。) 40 で表されるシリル化合物と $R^1-C\equiv CH$ (式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。) で表されるエチニル化合物を金属化合物類の存在下に反応させることを特徴とする一般式(1) (化5)

【0005】

【化5】

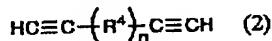


(式中、mは4以下の正の整数であり、Rは炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基でありハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。mが1または2であるときRは各々が同じでも異なっていてもよい。R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基でありハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。iはm以下の正の整数である。) で表されるシリルアセチレン化合物の製造方法である。

【0006】また、本発明は $R^1-SiH_i-R^3$ (式中、R¹及びR³は互いに独立に、水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、これららの基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。) 20 で表されるヒドロシリル化合物とアセチレンまたは一般式(2) (化6)

【0007】

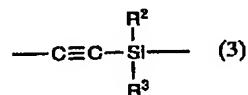
【化6】



(式中、R⁴は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員により炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、芳香族基と連結した基であり、これららの基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。nは0または4以下の正の整数である。) 30 で表されるジェチニル化合物を金属化合物類の存在下に反応させることを特徴とする一般式(3) (化7)

【0008】

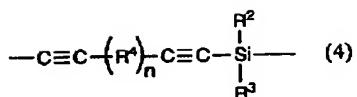
【化7】



(式中、R²及びR³は互いに独立に、水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、これららの基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。) 50 または一般式(4) (化8)

【0009】

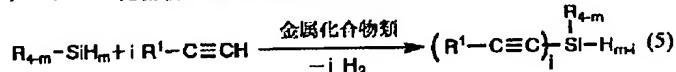
【化8】



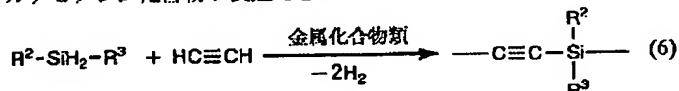
(式中、R¹及びR²は互いに独立に、水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、これらの基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてよい。R¹は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員により炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、芳香族基と連結した基であり、これらの基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてよい。nは0または4以下の正の整数である。)で表される繰り返し単位を含むアセチレン結合を有する含ケイ素ポリマーの製造方法である。

【0010】また、本発明は、R_{4-m}-SiH_mで表されるシリル化合物とR¹-C≡CHで表されるエチニル化合物を金属化合物類の存在下に反応させることを特徴とする一般式(1)で表されるシリルアセチレン化合物の製造方法において金属化合物類が有機金属化合物類であることを特徴とする一般式(1)で表されるシリルアセチレン化合物の製造方法である。また、本発明は、R_{4-m}-SiH_mで表されるシリル化合物とR¹-C≡CHで表されるエチニル化合物を金属化合物類の存在下に反応させることを特徴とする一般式(1)で表されるシリルアセチレン化合物の製造方法において金属化合物類がアルコキシド類であることを特徴とする一般式(1)で表されるシリルアセチレン化合物の製造方法である。また、本発明は、R_{4-m}-SiH_mで表されるシリル化合物とR¹-C≡CHで表されるエチニル化合物を金属化合物類の存在下に反応させることを特徴とする一般式

(1)で表されるシリルアセチレン化合物の製造方法に*



で表されるように、R_{4-m}-SiH_mで表されるシリル化合物とR¹-C≡CHで表されるエチニル化合物を金属化合物類の存在下で脱水素反応させることにより、一般式(1)で表されるシリルアセチレン化合物が製造でき※



で表されるように、R¹-SiH₂-R³で表されるヒドロシリル化合物とアセチレンを金属化合物類の存在下で

* において金属化合物類が金属アミド類であることを特徴とする一般式(1)で表されるシリルアセチレン化合物の製造方法である。

【0011】また、本発明はR¹-SiH₂-R³で表されるヒドロシリル化合物とアセチレンまたは一般式

(2)で表されるジエチニル化合物を金属化合物類の存在下に反応させることを特徴とする一般式(3)または一般式(4)で表される繰り返し単位を含むアセチレン結合を有する含ケイ素ポリマーの製造方法において金属化合物類が有機金属化合物類であることを特徴とする一般式(3)または一般式(4)で表される繰り返し単位を含むアセチレン結合を有する含ケイ素ポリマーの製造方法である。また、本発明はR¹-SiH₂-R³で表されるヒドロシリル化合物とアセチレンまたは一般式

(2)で表されるジエチニル化合物を金属化合物類の存在下に反応させることを特徴とする一般式(3)または一般式(4)で表される繰り返し単位を含むアセチレン結合を有する含ケイ素ポリマーの製造方法において金属化合物類がアルコキシド類であることを特徴とする一般式(3)または一般式(4)で表される繰り返し単位を含むアセチレン結合を有する含ケイ素ポリマーの製造方法である。また、本発明はR¹-SiH₂-R³で表されるヒドロシリル化合物とアセチレンまたは一般式(2)で表されるジエチニル化合物を金属化合物類の存在下に反応させることを特徴とする一般式(3)または一般式(4)で表される繰り返し単位を含むアセチレン結合を有する含ケイ素ポリマーの製造方法において金属化合物類が金属アミド類であることを特徴とする一般式(3)または一般式(4)で表される繰り返し単位を含むアセチレン結合を有する含ケイ素ポリマーの製造方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法の特徴は、要約すると、反応式(5)(化9)

【0013】

【化9】

※ることにある。

【0014】また、反応式(6)(化10)

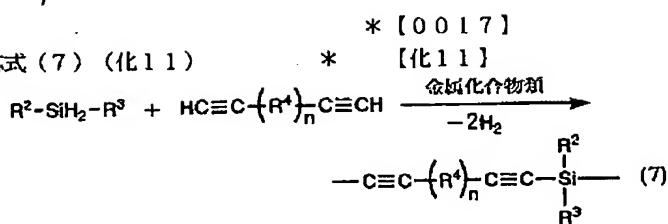
【0015】

【化10】

反応させることにより一般式(3)で表される繰り返し単位を含むアセチレン結合を有する含ケイ素ポリマーが

製造できることにある。

【0016】また、反応式(7) (化11)



で表されるように、 $\text{R}^2-\text{SiH}_2-\text{R}^3$ で表されるヒドロシリル化合物と一般式(2)で表されるジェチニル化合物を金属化合物類の存在下で反応させることにより一般式(4)で表される繰り返し単位を含むアセチレン結合を有する含ケイ素ポリマーが製造できることにある。

【0018】反応式(5)、反応式(6)、反応式(7)で使用し得る金属化合物類とは金属原子に炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基などが結合した化合物であり、これらの置換基の他に水素原子やハロゲン原子が金属と結合していてもよい。この金属化合物類は有機金属化合物類、金属アルコキシド類および金属アミド類に大別できる。

【0019】有機金属化合物類としてはアルキル基、アルキニル基、アルケニル基、アリール基などの炭化水素基が1種の金属と結合した有機金属および二種以上の金属と結合した複合有機金属などが挙げられる。金属元素としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどの1族典型元素、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどの2族典型元素、ホウ素、アルミニウムなどの13族典型元素およびカドミニウム、亜鉛などの12族遷移金属元素などが挙げられる。

【0020】これらの金属元素に結合するアルキル基、アルキニル、アルケニル、アリール基などの炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ベンチル基、シクロベンタジエニル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、エチニル基、ヘキシニル基、フェニルエチニル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、メチルベンジル基、トリル基、メシチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、スチリル基、 α -メチルベンジル基などが挙げられる。ただし、金属の価数が2以上である場合または複合有機金属ではこれらの有機基の他にフルオロ基、クロロ基、プロモ基、ヨード基などのハロゲン基、水素原子、メトキシ基やエトキシ基などのアルコキシ基またはアミノ基などが結合していてよい。

【0021】アルキル基、アルキニル、アルケニル、アリール基などの炭化水素基が金属と結合した有機金属化合物類としては、具体的には、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ベンチルリチウム、ヘキシルリチウム、シクロヘキシルリチウム、オクチルリチウム、ビニルリチウム、アリルリチウム、1-プロペニルリチウム、エチニルリチウム、1-ヘキシニルリチウム、フェニルリチウム、ナフチルリチウム、ベンジルリチウム、メチルベンジルリチウム、トリルリチウム、メシチルリチウム、ジフェニルメチルリチウム、トリフェニルメチルリチウム、スチリルリチウム、 α -メチルベンジルリチウム、フェニルエチニルリチウム、メチルナトリウム、エチルナトリウム、プロピルナトリウム、イソプロピルナトリウム、n-ブチルナトリウム、イソブチルナトリウム、t-ブチルナトリウム、ベンチルナトリウム、シクロベントジエニルナトリウム、ヘキシルナトリウム、シクロヘキシルナトリウム、オクチルナトリウム、ビニルナトリウム、アリルナトリウム、1-プロペニルナトリウム、エチニルナトリウム、1-ヘキシニルナトリウム、フェニルナトリウム、ナフチルナトリウム、ベンジルナトリウム、メチルベンジルナトリウム、トリルナトリウム、メシチルナトリウム、ジフェニルメチルナトリウム、トリフェニルメチルナトリウム、スチリルナトリウム、 α -メチルベンジルナトリウム、フェニルエチニルナトリウム、メチルカリウム、エチルカリウム、プロピルカリウム、イソプロピルカリウム、n-ブチルカリウム、イソブチルカリウム、t-ブチルカリウム、ベンチルカリウム、ヘキシルカリウム、シクロヘキシルカリウム、オクチルカリウム、ビニルカリウム、アリルカリウム、1-プロペニルカリウム、エチニルカリウム、1-ヘキシニルカリウム、フェニルカリウム、ナフチルカリウム、ベンジルカリウム、メチルベンジルカリウム、トリルカリウム、メシチルカリウム、ジフェニルメチルカリウム、トリフェニルメチルカリウム、スチリルカリウム、 α -メチルベンジルカリウム、フェニルエチニルカリウム、メチルルビジウム、エチルルビジウム、プロピルルビジウム、イソプロピルルビジウム、n-ブチルルビジウム、t-ブチルルビジウム、フェニルルビジウム、メチルセシウム、エチルセシウム、プロピルセシウム、イソプロピルセシウム、n-ブチルセシウム、t-ブチルセシウム、フェニルセシウム、ジメチルベリリウム、ジエチルベリリウム、ジプロピルベリリウム、ジn-ブチルベリリウム、ジt-ブチルベリリウム、ジベンチルベリリウム、ジヘキシルベリリウム、ジフェニルベ

n-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ベンチルリチウム、ヘキシルリチウム、シクロヘキシルリチウム、オクチルリチウム、ビニルリチウム、アリルリチウム、1-プロペニルリチウム、エチニルリチウム、1-ヘキシニルリチウム、フェニルリチウム、ナフチルリチウム、ベンジルリチウム、メチルベンジルリチウム、トリルリチウム、メシチルリチウム、ジフェニルメチルリチウム、トリフェニルメチルリチウム、スチリルリチウム、 α -メチルベンジルリチウム、フェニルエチニルリチウム、メチルナトリウム、エチルナトリウム、プロピルナトリウム、イソプロピルナトリウム、n-ブチルナトリウム、イソブチルナトリウム、t-ブチルナトリウム、ベンチルナトリウム、シクロベントジエニルナトリウム、ヘキシルナトリウム、シクロヘキシルナトリウム、オクチルナトリウム、ビニルナトリウム、アリルナトリウム、1-プロペニルナトリウム、エチニルナトリウム、1-ヘキシニルナトリウム、フェニルナトリウム、ナフチルナトリウム、ベンジルナトリウム、メチルベンジルナトリウム、トリルナトリウム、メシチルナトリウム、ジフェニルメチルナトリウム、トリフェニルメチルナトリウム、スチリルナトリウム、 α -メチルベンジルナトリウム、フェニルエチニルナトリウム、メチルカリウム、エチルカリウム、プロピルカリウム、イソプロピルカリウム、n-ブチルカリウム、イソブチルカリウム、t-ブチルカリウム、ベンチルカリウム、ヘキシルカリウム、シクロヘキシルカリウム、オクチルカリウム、ビニルカリウム、アリルカリウム、1-プロペニルカリウム、エチニルカリウム、1-ヘキシニルカリウム、フェニルカリウム、ナフチルカリウム、ベンジルカリウム、メチルベンジルカリウム、トリルカリウム、メシチルカリウム、ジフェニルメチルカリウム、トリフェニルメチルカリウム、スチリルカリウム、 α -メチルベンジルカリウム、フェニルエチニルカリウム、メチルルビジウム、エチルルビジウム、プロピルルビジウム、イソプロピルルビジウム、n-ブチルルビジウム、t-ブチルルビジウム、フェニルルビジウム、メチルセシウム、エチルセシウム、プロピルセシウム、イソプロピルセシウム、n-ブチルセシウム、t-ブチルセシウム、フェニルセシウム、ジメチルベリリウム、ジエチルベリリウム、ジプロピルベリリウム、ジn-ブチルベリリウム、ジt-ブチルベリリウム、ジベンチルベリリウム、ジヘキシルベリリウム、ジフェニルベ

9

リリウム、メチルベリリウムクロライド、エチルベリリウムクロライド、プロビルベリリウムクロライド、n-ブチルベリリウムクロライド、フェニルベリリウムクロライド、メチルベリリウムプロマイド、エチルベリリウムプロマイド、プロビルベリリウムプロマイド、ブチルベリリウムプロマイド、フェニルベリリウムプロマイド、メチルベリリウムアイオダイド、エチルベリリウムアイオダイド、プロビルベリリウムアイオダイド、n-ブチルベリリウムアイオダイド、フェニルベリリウムアイオダイド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロビルマグネシウム、ジn-ブチルマグネシウム、ジt-ブチルマグネシウム、ジベンチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、メチルマグネシウムフルオライド、エチルマグネシウムフルオライド、プロビルマグネシウムフルオライド、n-ブチルマグネシウムフルオライド、ヘキシルマグネシウムフルオライド、フェニルマグネシウムフルオライド、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライド、プロビルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、t-ブチルマグネシウムクロライド、ベンチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムプロマイド、エチルマグネシウムプロマイド、ブチルマグネシウムプロマイド、t-ブチルマグネシウムプロマイド、ベンチルマグネシウムプロマイド、ヘキシルマグネシウムプロマイド、フェニルマグネシウムプロマイド、メチルマグネシウムアイオダイド、エチルマグネシウムアイオダイド、プロビルマグネシウムアイオダイド、n-ブチルマグネシウムアイオダイド、ヘキシルマグネシウムアイオダイド、フェニルマグネシウムアイオダイド、エチルマグネシウムハイドライド、エチルマグネシウムエトキシド、ジメチルカルシウム、ジエチルカルシウム、ジブロビルカルシウム、ジn-ブチルカルカルシウム、ジヘキシルカルシウム、ジフェニルカルシウム、メチルカルシウムクロライド、エチルカルシウムクロライド、プロビルカルシウムクロライド、n-ブチルカルシウムクロライド、フェニルカルシウムクロライド、メチルカルシウムプロマイド、エチルカルシウムプロマイド、プロビルカルシウムプロマイド、n-ブチルカルシウムプロマイド、フェニルカルシウムプロマイド、メチルカルシウムアイオダイド、エチルカルシウムアイオダイド、プロビルカルシウムアイオダイド、n-ブチルカルカルシウムアイオダイド、フェニルカルカルシウムアイオダイド、ジメチルストロンチウム、ジエチルストロンチウム、ジブロビルストロンチウム、ジn-ブチルストロンチウム、ジヘキシルストロンチウム、ジフェニルストロンチウム ジメチルバリウム、ジエチル

10

バリウム、ジブロビルバリウム、ジn-ブチルバリウム、ジt-ブチルバリウム、ジベンチルバリウム、ジヘキシルバリウム、ジフェニルバリウム、ジエチニルバリウム、ジ(1-ヘキシニル)バリウム、ジ(フェニル)バリウム、ジナフチルバリウム、ジベンジルバリウム、ジトリルバリウム、ジメチルバリウム、ビス(ジフェニルメチル)バリウム、ビス(トリフェニルメチル)バリウム、スチリル)バリウム、ジ(α-メチルベンジル)バリウム、ジ(フェニルエチニル)バリウム、ジ(3-エチニルフェニルエチニル)バリウム、ジ(4-エチニルフェニルエチニル)バリウム、エチルバリウムクロライド、エチルバリウムプロマイド、エチルバリウムアイオダイド、エチニルバリウムハイドライド、フェニルエチニルバリウムハイドライド、エチルバリウムエトキシド、プロビルバリウムプロポキシド、ブチルバリウムブトキシド、エチニルバリウムエトキシド、フェニルエチニルバリウムプロポキシド、フェニルエチニルバリウムブトキシド、エチルバリウムアミド、フェニルバリウムアミド、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリブロビルボラン、トリn-ブチルボラン、トリt-ブチルボラン、トリベンチルボラン、トリヘキシルボラン、トリフェニルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチアルミニウム、トリブロビルアルミニウム、トリt-ブチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、クロロジメチルアルミニウム、クロロジエチルアルミニウム、クロロジブロビルアルミニウム、クロロジt-ブチルアルミニウム、クロロジフェニルアルミニウム、ブロモジメチルアルミニウム、ブロモエチアルミニウム、ブロモジブロビルアルミニウム、ブロモジn-ブチルアルミニウム、ブロモジフェニルアルミニウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブロビル亜鉛、ジn-ブチル亜鉛、ジヘキシル亜鉛、ジフェニル亜鉛、ジメチルカドミウム、ジエチルカドミウム、ジブロビルカドミウム、ジヘキシルカドミウム、ジフェニルカドミウムなどが挙げられる。

【002】また、有機金属化合物類の中で複合有機金属としては、リチウムテトラエチルアルミニウム、リチウムテトラブロビルアルミニウム、リチウムテトラヘキシニルアルミニウム、リチウムテトラ(フェニルエチニル)アルミニウム、リチウムトリ(フェニルエチニル)アルミニウムエトキシド、リチウムジ(フェニルエチニル)アルミニウムジエトキシド、ナトリウムテトラエチルアルミニウム、ナトリウムテラブロビルアルミニウム、ナトリウムテトラヘキシニルアルミニウム、ナトリウムテトラ(フェニルエチニル)アルミニウム、リチウムトリエチル亜鉛、リチウムトリブロビル亜鉛、リチウムトリ(フェニルエチニル)亜鉛、ナトリウムトリエチル亜鉛、ナトリウムトリブロビル亜鉛、ナトリウムトリ

40

50

11

(フェニルエチル) 亜鉛、カルシウムテトラエチル亜鉛、カルシウムテラブロビル亜鉛、ストロンチウムテラエチル亜鉛、ストロンチウムテラブロビル亜鉛などが挙げられる。

【0023】アルコキシド類としてはアルコキシ基と結合する金属が一種である金属アルコキシド化合物および二種であるヘテロ金属アルコキシド化合物に分けられる。アルコキシ基が結合する金属元素としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどの1族典型元素、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどの2族典型元素、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムなどの13族典型元素、イットリウムなどの3族遷移金属元素、チタン、ジルコニウムなどの4族遷移金属元素、ニオブなどの5族遷移金属元素、クロムなどの6族遷移金属元素、マンガンなどの7族遷移金属元素、鉄などの8族遷移金属元素、コバルトなどの9族遷移金属元素、ニッケルなどの10族遷移金属元素、銅などの11族遷移金属元素および亜鉛などの12族遷移金属元素などが挙げられる。

【0024】これらの金属元素に結合するアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、t-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、アリルオキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、メトキシプロポキシ基などが挙げられる。ただし、金属の価数が2以上である場合またはヘテロ金属アルコキシド化合物ではこれらのアルコキシ基の他にアルキル基、アルキニル基、アルケニル基、アリール基などの炭化水素基、フルオロ基、クロロ基、プロモ基、ヨード基などのハログン基、水素原子またはアミノ基などが結合していてもよい。

【0025】アルコキシ基が1族典型金属元素と結合した金属アルコキシド化合物としては、具体的には、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムプロポキシド、リチウムイソプロポキシド、リチウム-*n*-ブロトキシド、リチウムイソブロトキシド、リチウム-*t*-ブロトキシド、リチウムベンチルオキシド、リチウムヘキシルオキシド、リチウムオクチルオキシド、リチウムアリルオキシド、リチウムベンジルオキシド、リチウムフェノキシド、リチウムナフチルオキシド、リチウムメトキシエトキシド、リチウムメトキシエトキシエトキシド、リチウムメトキシプロポキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムイソプロポキシド、ナトリウム-*n*-ブロトキシド、ナトリウムイソブロトキシド、ナトリウム-*t*-ブロトキシド、ナトリウムベンチルオキシド、ナトリウムヘキシルオキシド、ナトリウムオクチルオキシド、ナトリウムアリルオキシド、ナトリウムベンジルオキシド、ナ

トリウムフェノキシド、ナトリウムナフチルオキシド、ナトリウムメトキシエトキシド、ナトリウムメトキシエトキシド、ナトリウムメトキシプロポキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムブロポキシド、カリウムイソプロポキシド、カリウム-*n*-ブロトキシド、カリウムイソブロトキシド、カリウム-*t*-ブロトキシド、カリウムベンチルオキシド、カリウムヘキシルオキシド、カリウムオクチルオキシド、カリウムアリルオキシド、カリウムベンジルオキシド、カリウムフェノキシド、カリウムナフチルオキシド、カリウムメトキシエトキシド、カリウムメトキシエトキシエトキシド、カリウムメトキシプロポキシド、ルビジウムメトキシド、ルビジウムエトキシド、ルビジウムプロポキシド、ルビジウムイソプロポキシド、ルビジウム-*n*-ブロトキシド、ルビジウム-*t*-ブロトキシド、ルビジウムベンジルオキシド、ルビジウムフェノキシド、ルビジウムメトキシエトキシド、セシウムメトキシド、セシウムエトキシド、セシウムプロポキシド、セシウムイソプロポキシド、セシウム-*n*-ブロトキシド、セシウム-*t*-ブロトキシド、セシウムベンジルオキシド、セシウムフェノキシド、セシウムメトキシエトキシドなどが挙げられる。

14

キシド)、カルシウムジ(ベンチルオキシド)、カルシウムジ(ヘキシルオキシド)、カルシウムジ(オクチルオキシド)、カルシウムジ(ベンジルオキシド)、カルシウムジ(フェノキシド)、カルシウムジ(メトキシエトキシド)、カルシウムジ(メトキシエトキシエトキシド)、カルシウムジ(メトキシプロポキシド)、ストロンチウムジ(メトキシド)、ストロンチウムジ(エトキシド)、ストロンチウムジ(プロポキシド)、ストロンチウムジ(イソプロポキシド)、ストロンチウムジ(ニアブトキシド)、ストロンチウムジ(イソニアブトキシド)、ストロンチウムジ(t -ニアブトキシド)、ストロンチウムジ(ベンチルオキシド)、ストロンチウムジ(ヘキシルオキシド)、ストロンチウムジ(オクチルオキシド)、ストロンチウムジ(ベンジルオキシド)、ストロンチウムジ(フェノキシド)、ストロンチウムジ(メトキシエトキシド)、ストロンチウムジ(メトキシエトキシエトキシド)、ストロンチウムジ(メトキシプロポキシド)、バリウムジ(メトキシド)、バリウムジ(エトキシド)、バリウムジ(プロポキシド)、バリウムジ(イソプロポキシド)、バリウムジ(ニアブトキシド)、バリウムジ(イソニアブトキシド)、バリウムジ(s -ニアブトキシド)、バリウムジ(t -ニアブトキシド)、バリウムジ(ベンチルオキシド)、バリウムジ(ヘキシルオキシド)、バリウムジ(オクチルオキシド)、バリウムジ(ベンジルオキシド)、バリウムジ(フェノキシド)、バリウムジ(メトキシエトキシド)、バリウムジ(メトキシエトキシエトキシド)、バリウムジ(メトキシプロポキシド)などが挙げられる。

【0027】アルコキシ基が1-3族典型金属元素と結合した金属アルコキシド化合物としては、具体的には、ボロントリ(メトキシド)、ボロントリ(エトキシド)、ボロントリ(ブロボキシド)、ボロントリ(イソブロボキシド)、ボロントリ(*n*-ブロトキシド)、ボロントリ(イソブロトキシド)、ボロントリ(*t*-ブロトキシド)、ボロントリ(ベンチルオキシド)、ボロントリ(ヘキシルオキシド)、ボロントリ(オクチルオキシド)、ボロントリ(ベンジルオキシド)、ボロントリ(フェノキシド)、ボロントリ(メトキシエトキシド)、ボロントリ(メトキシブロボキシド)、アルミニウムトリ(メトキシド)、アルミニウムトリ(エトキシド)、アルミニウムトリ(ブロボキシド)、アルミニウムトリ(イソブロボキシド)、アルミニウムトリ(*n*-ブロトキシド)、アルミニウムトリ(イソブロトキシド)、アルミニウムトリ(*t*-ブロトキシド)、アルミニウムトリ(ベンチルオキシド)、アルミニウムトリ(ヘキシルオキシド)、アルミニウムトリ(オクチルオキシド)、アルミニウムトリ(ベンジルオキシド)、アルミニウムトリ(フェノキシド)、アルミニウムトリ(メトキシエトキシド)、アルミニウムトリ(メトキシエトキシエトキシド)、アルミニウムトリ(メトキシエトキシブロボキシド)。

ニウムトリ（メトキシプロポキシド）、ガリウムトリ（メトキシド）、ガリウムトリ（エトキシド）、ガリウムトリ（プロポキシド）、ガリウムトリ（イソプロポキシド）、ガリウムトリ（n-ブロキシド）、ガリウムトリ（イソブロキシド）、ガリウムトリ（t-ブロキシド）、ガリウムトリ（ベンチルオキシド）、ガリウムトリ（ヘキシルオキシド）、ガリウムトリ（オクチルオキシド）、ガリウムトリ（フェノキシド）、ガリウムトリ（メトキシエトキシド）、ガリウムトリ（メトキシエトキシエトキシド）、ガリウムトリ（メトキシプロポキシド）、インジウムトリ（メトキシド）、インジウムトリ（エトキシド）、インジウムトリ（プロポキシド）、インジウムトリ（イソプロポキシド）、インジウムトリ（n-ブロキシド）、インジウムトリ（イソブロキシド）、インジウムトリ（t-ブロキシド）、インジウムトリ（ベンチルオキシド）、インジウムトリ（ヘキシルオキシド）、インジウムトリ（オクチルオキシド）、インジウムトリ（ベンジルオキシド）、インジウムトリ（フェノキシド）、インジウムトリ（メトキシエトキシド）、インジウムトリ（メトキシエトキシエトキシド）、インジウムトリ（メトキシエトキシエトキシド）などが挙げられる。

【0028】アルコキシ基が3族遷移金属元素と結合した金属アルコキシド化合物としては、具体的には、イットリウムトリ（エトキシド）、イットリウムトリ（イソプロポキシド）、イットリウムトリ（メトキシエトキシドシド）などが挙げられる。

【0029】アルコキシ基が4族遷移金属元素と結合した金属アルコキシド化合物としては、具体的には、チタンテトラ(メトキシド)、チタンテトラ(エトキシド)、チタンテトラ(プロポキシド)、チタンテトラ(イソプロポキシド)、チタンテトラ(メトキシエトキシド)、ジルコニウムテトラ(メトキシド)、ジルコニウムテトラ(エトキシド)、ジルコニウムテトラ(プロポキシド)、ジルコニウムテトラ(イソプロポキシド)、ジルコニウムテトラ(メトキシエトキシド)などが挙げられる。

【0030】アルコキシ基が5族遷移金属元素と結合した金属アルコキシド化合物としては、具体的には、ニオブベンタ（エトキシド）などが挙げられる。アルコキシ基が6族遷移金属元素と結合した金属アルコキシド化合物としては、具体的には、クロムトリ（エトキシド）、クロムトリ（イソプロポキシド）などが挙げられる。アルコキシ基が7族遷移金属元素と結合した金属アルコキシド化合物としては、具体的には、マンガンジ（メトキシド）、マンガンジ（エトキシド）などが挙げられる。アルコキシ基が8族遷移金属元素と結合した金属アルコキシド化合物としては、具体的には、鉄トリ（エトキシド）などが挙げられる。アルコキシ基が9族遷移金属元素と結合した金属アルコキシド化合物としては、具体的

には、コバルトイジ（メトキシド）、コバルトイジ（エトキシド）などが挙げられる。アルコキシ基が10族遷移金属元素と結合した金属アルコキシド化合物としては、具体的には、ニッケルジ（エトキシド）、ニッケルジ（メトキシド）などが挙げられる。アルコキシ基が11族遷移金属元素と結合した金属アルコキシド化合物としては、具体的には、銅ジ（メトキシド）、銅ジ（エトキシド）、銅ジ（プロポキシド）、銅ジ（イソプロポキシド）、銅ジ（n-ブトキシド）、銅ジ（t-ブトキシド）、銅ジ（メトキシエトキシド）などが挙げられる。

アルコキシ基が12族遷移金属元素と結合した金属アルコキシド化合物としては、具体的には、亜鉛ジエトキシド、亜鉛ジ（メトキシエトキシド）などが挙げられる。

【0031】ヘテロ金属アルコキシド化合物としては、
具体的には、リチウムアルミニウムテトラメトキシド、
リチウムアルミニウムテトラエトキシド、リチウムアル
ミニウムテトラブロボキシド、ナトリウムアルミニウム
テトラブロキシド、ナトリウムアルミニウムテトラメト
キシド、ナトリウムアルミニウムテトラエトキシド、ナ
トリウムアルミニウムテトラブロボキシド、ナトリウム
アルミニウムテトラブロキシド、カリウムアルミニウム
テトラメトキシド、カリウムアルミニウムテトラエトキ
シド、カリウムアルミニウムテトラブロボキシド、カリ
ウムアルミニウムテトラブロキシドなどが挙げられる。

【0032】金属アミド類とは、本発明ではアンモニア、第1または第2アミンの水素原子1個が金属原子で置換した金属アミド化合物；アンモニアまたは第1アミンの水素の原子2個が金属原子で置換した金属イミド化合物；およびアンモニアの水素原子3個が金属原子で置換した金属ニトリド化合物を意味する。

【0033】第1または第2アミンとしてはメチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、エチルアミン、ブロビルアミン、ジブロビルアミン、イソブロビルアミン、ジイソブロビルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、イソブチルアミン、ジイソブチルアミン、*t*-ブチルアミン、ジ-*t*-ブチルアミン、ベンチルアミン、ジベンチルアミン、ヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、オクチルアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、トリメチルシリルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、アニリン、ジフェニルアミンなどが挙げられる。

【0034】置換する金属元素としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどの1族典型元素及びベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどの2族典型元素が挙げられる。ただし、金属の価数が2以上である場合はこれらの金属原子に水素原子またはフルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、アルキル基、アルキニル基、アルケニル基、アリール基などの炭化水素基、メトキシ基やエトキシ基などのアルコキシ基などが結合していてもよい。

10

20

30

4

50

【0035】水素原子と置換する金属原子が1族典型金属元素である金属アミド化合物としては、具体的には、リチウムアミド、リチウムメチルアミド、リチウムジメチルアミド、リチウムエチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムプロピルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムイソプロピルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムブチルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムイソブチルアミド、リチウムジイソブチルアミド、リチウム-*t*-ブチルアミド、リチウムベンチルアミド、リチウムジベンチルアミド、リチウムヘキシルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムオクチルアミド、リチウムアリルアミド、リチウムジアリルアミド、リチウムトリメチルシリルアミド、リチウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムフェニルアミド、リチウムジフェニルアミド、ナトリウムアミド、ナトリウムメチルアミド、ナトリウムジメチルアミド、ナトリウムエチルアミド、ナトリウムジエチルアミド、ナトリウムプロピルアミド、ナトリウムジプロピルアミド、ナトリウムイソプロピルアミド、ナトリウムジイソプロピルアミド、ナトリウムブチルアミド、ナトリウムジブチルアミド、ナトリウムイソブチルアミド、ナトリウムジイソブチルアミド、ナトリウム-*t*-ブチルアミド、ナトリウムジ-*t*-ブチルアミド、ナトリウムベンチルアミド、ナトリウムジベンチルアミド、ナトリウムヘキシルアミド、ナトリウムジヘキシルアミド、ナトリウムオクチルアミド、ナトリウムアリルアミド、ナトリウムジアリルアミド、ナトリウムトリメチルシリルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、ナトリウムフェニルアミド、ナトリウムジフェニルアミド、カリウムアミド、カリウムメチルアミド、カリウムジメチルアミド、カリウムエチルアミド、カリウムジエチルアミド、カリウムプロピルアミド、カリウムジプロピルアミド、カリウムイソプロピルアミド、カリウムジイソプロピルアミド、カリウムブチルアミド、カリウムジブチルアミド、カリウムイソブチルアミド、カリウムジイソブチルアミド、カリウム-*t*-ブチルアミド、カリウムジ-*t*-ブチルアミド、カリウムベンチルアミド、カリウムジベンチルアミド、カリウムヘキシルアミド、カリウムジヘキシルアミド、カリウムオクチルアミド、カリウムアリルアミド、カリウムジアリルアミド、カリウムトリメチルシリルアミド、カリウムビス(トリメチルシリル)アミド、カリウムフェニルアミド、カリウムジフェニルアミド、ルビジウムアミド、ルビジウムメチルアミド、ルビジウムジメチルアミド、ルビジウムエチルアミド、ルビジウムジエチルアミド、ルビジウムプロピルアミド、ルビジウムジプロピルアミド、ルビジウムイソプロピルアミド、ルビジウムジイソプロピルアミド、ルビジウムブチルアミド、ルビジウムジブチルアミド、ルビジウム-*t*-ブチルアミド、ルビジウムジ-*t*-ブチルアミド、ルビジウムベンチルアミド、ルビジウムジベンチルアミド、ルビジウムヘキシルアミド、ルビジウムジヘキシルアミド、ルビジウムオクチルアミド、ルビジウムアリルアミド、ルビジウムジアリルアミド、ルビジウムトリメチルシリルアミド、ルビジウムビス(トリメチルシリル)アミド、ルビジウムフェニルアミド、ルビジウムジフェニルアミド。

18

ウムジーキーブチルアミド、ルビジウムジベンチルアミド、ルビジウムジヘキシルアミド、ルビジウムオクチルアミド、ルビジウムトリメチルシリルアミド、ルビジウムビス(トリメチルシリル)アミド、セシウムアミド、セシウムメチルアミド、セシウムジメチルアミド、セシウムエチルアミド、セシウムジエチルアミド、セシウムプロピルアミド、セシウムジプロピルアミド、セシウムイソブロピルアミド、セシウムジイソブロピルアミド、セシウムブチルアミド、セシウムジブチルアミド、セシウムイソブチルアミド、セシウムジイソブチルアミド、セシウムジ-*t*-ブチルアミド、セシウムジベンチルアミド、セシウムジヘキシルアミド、セシウムオクチルアミド、セシウムトリメチルシリルアミド、セシウムビス(トリメチルシリル)アミドなどが挙げられる。

19

ミド)、バリウムビス(イソブチルアミド)、バリウムビス(シソブチルアミド)、バリウムビス(1-ブチルアミド)、バリウムビス(ジ-1-ブチルアミド)、バリウムビス(ベンチルアミド)、バリウムビス(ジベンチルアミド)、バリウムビス(ヘキシルアミド)、バリウムビス(ジヘキシルアミド)、バリウムビス(オクチルアミド)、バリウムビス(アリルアミド)、バリウムビス(ジアリルアミド)、バリウムビス(トリメチルシリルアミド)、バリウムビス(ビス(トリメチルシリル)アミド)、バリウムビス(フェニルアミド)、バリウムビス(ジフェニルアミド)、バリウム(ヒドロ)アミド、バリウム(ヒドロ)ジメチルアミドなどが挙げられる。

【0037】水素原子と置換する金属原子が1族典型金属元素である金属イミド化合物としては、具体的には、リチウムイミド、リチウムメチルイミド、リチウムエチルイミド、リチウムプロピルイミド、リチウムイソブチルイミド、リチウムブチルイミド、リチウムイソブチルイミド、リチウム-1-ブチルイミド、リチウムベンチルイミド、リチウムヘキシルイミド、リチウムオクチルイミド、リチウムアリルイミド、リチウムトリメチルシリルイミド、リチウムフェニルイミド、ナトリウムイミド、ナトリウムメチルイミド、ナトリウムエチルイミド、ナトリウムプロピルイミド、ナトリウムイソブチルイミド、ナトリウムブチルイミド、ナトリウム-1-ブチルイミド、ナトリウムベンチルイミド、ナトリウムヘキシルイミド、ナトリウムオクチルイミド、ナトリウムアリルイミド、ナトリウムトリメチルシリルイミド、ナトリウムフェニルイミド、カリウムイミド、カリウムメチルイミド、カリウムエチルイミド、カリウムプロピルイミド、カリウムイソブチルイミド、カリウムブチルイミド、カリウム-1-ブチルイミド、カリウムベンチルイミド、カリウムヘキシルイミド、カリウムオクチルイミド、カリウムアリルイミド、カリウムトリメチルシリルイミド、カリウムフェニルイミド、ルビジウムイミド、ルビジウムメチルイミド、ルビジウムエチルイミド、ルビジウムブロピルイミド、ルビジウムプロピルイミド、ルビジウムイソブチルイミド、ルビジウム-1-ブチルイミド、ルビジウムトリメチルシリルイミド、セシウムイミド、セシウムメチルイミド、セシウムエチルイミド、セシウムブロピルイミド、セシウムイソブチルイミド、セシウムブチルイミド、セシウムイソブチルイミド、セシウム-1-ブチルイミド、セシウムトリメチルシリルイミドなどが挙げられる。

【0038】水素原子と置換する金属原子が2族典型金属元素である金属イミド化合物としては、具体的には、ベリリウムイミド、ベリリウムメチルイミド、ベリリウムエチルイミド、ベリリウムプロピルイミド、ベリリウ

10

20

ムイソプロピルイミド、ベリリウムブチルイミド、ベリリウムイソブチルイミド、ベリリウム-1-ブチルイミド、ベリリウムベンチルイミド、ベリリウムヘキシルイミド、ベリリウムオクチルイミド、ベリリウムアリルイミド、ベリリウムトリメチルシリルイミド、ベリリウムフェニルイミド、マグネシウムイミド、マグネシウムメチルイミド、マグネシウムエチルイミド、マグネシウムブロピルイミド、マグネシウムイソブチルイミド、マグネシウムプロピルイミド、マグネシウムイソブチルイミド、マグネシウムベンチルイミド、マグネシウムヘキシルイミド、マグネシウムオクチルイミド、マグネシウムアリルイミド、マグネシウムトリメチルシリルイミド、マグネシウムフェニルイミド、カルシウムイミド、カルシウムメチルイミド、カルシウムエチルイミド、カルシウムブロピルイミド、カルシウムイソブチルイミド、カルシウムブチルイミド、カルシウム-1-ブチルイミド、カルシウムベンチルイミド、カルシウムヘキシルイミド、カルシウムオクチルイミド、カルシウムアリルイミド、カルシウムトリメチルシリルイミド、カルシウムフェニルイミド、ストロンチウムイミド、ストロンチウムメチルイミド、ストロンチウムジメチルイミド、ストロンチウムエチルイミド、ストロンチウムブロピルイミド、ストロンチウムイソブチルイミド、ストロンチウムブチルイミド、ストロンチウム-1-ブチルイミド、ストロンチウムベンチルイミド、ストロンチウムヘキシルイミド、ストロンチウムオクチルイミド、ストロンチウムアリルイミド、ストロンチウムトリメチルシリルイミド、ストロンチウムフェニルイミド、バリウムイミド、バリウムメチルイミド、バリウムエチルイミド、バリウムブロピルイミド、バリウムイソブチルイミド、バリウム-1-ブチルイミド、バリウムベンチルイミド、バリウムヘキシルイミド、バリウムオクチルイミド、バリウムアリルイミド、バリウムトリメチルシリルイミド、バリウムフェニルイミドなどが挙げられる。

30

【0039】金属ニトリド化合物としてはリチウムニトリド、ナトリウムニトリド、カリウムニトリド、ルビジウムニトリド、セシウムニトリド、ベリリウムニトリド、マグネシウムニトリド、カルシウムニトリド、ストロンチウムニトリド、バリウムニトリドなどが挙げられる。これらの金属化合物類は単独あるいは二種以上を混合して使用することができる。

【0040】 $R_{n-1}SiH_n$ で表されるシリル化合物と $R^1-C\equiv CH$ で表されるエチニル化合物を金属化合物類の存在下で脱水素反応させることにより、一般式

(1) で表されるシリアルアセチレン化合物を製造する方法を説明する。原料の $R_{n-1}SiH_n$ で表されるシリル化合物としては、具体的にはシラン、メチルシラン、ジ

40

50

メチルシラン、トリメチルシラン、エチルシラン、ジエチルシラン、トリエチルシラン、フェニルシラン、ジフェニルシラン、トリフェニルシラン、ヘキシルシラン、ビニルシラン、アリルシラン、エチニルシラン、2-ブロビニルシラン、ベンゾイルシラン、トリフルオロメチルシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)シラン、4-シリルトルエン、4-シリルスチレン、4-シリル- α 、 α -トリフルオロトルエン、メトキシラン、ジメトキシラン、トリメトキシシラン、エトキシラン、ジェトキシシラン、トリエトキシシランなどが挙げられる。

【0041】また、原料のR¹-C≡CHで表されるエチニル化合物としては、具体的には、アセチレン、プロピエン、1-ブチン、1-ヘキシン、ビニルアセチレン、ジアセチレン、フェニルアセチレン、エチニルシクロヘキサン、4-エチニルトルエン、4-エチニルアニリン、3-エチニルアニリンなどが挙げられる。

【0042】本発明で得られる一般式(1)で表されるシリルアセチレン化合物としては、具体的にはシリルアセチレン、ジエチニルシラン、メチルシリルアセチレン、ジメチルシリルアセチレン、トリメチルシリルアセチレン、エチルシリルアセチレン、ジエチルシリルアセチレン、トリエチルシリルアセチレン、フェニルシリルアセチレン、ジフェニルシリルアセチレン、トリフェニルシリルアセチレン、ヘキシルシリルアセチレン、ビニル(エチニル)シラン、アリル(エチニル)シラン、ジエチニルシラン、2-ブロビニル(エチニル)シラン、ベンゾイル(エチニル)シラン、トリフルオロメチル(エチニル)シラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)(エチニル)シラン、4-(エチニルシリル)トルエン、4-(エチニルシリル)スチレン、4-(エチニルシリル)- α 、 α 、 α -トリフルオロトルエン、メトキシシリルアセチレン、ジメトキシシリルアセチレン、トリメトキシシリルアセチレン、エトキシシリルアセチレン、ジェトキシシリルアセチレン、トリエトキシシリルアセチレン、1-シリル-1-ブロピエン、ビス(1-ブロビニル)シラン、メチルシリル-1-ブロピエン、ジメチルシリル-1-ブロピエン、トリメチルシリル-1-ブロピエン、エチルシリル-1-ブロピエン、ジエチルシリル-1-ブロピエン、トリエチルシリル-1-ブロピエン、フェニルシリル-1-ブロピエン、ジフェニルシリル-1-ブロピエン、ヘキシルシリル-1-ブロピエン、1-シリル-1-ブチニル、ビス(1-ブチニル)シラン、トリ(1-ブチニル)シラン、メチルシリル-1-ブチニル、ジメチルシリル-1-ブチニル、トリメチルシリル-1-ブチニル、エチルシリル-1-ブチニル、ジエチルシリル-1-ブチニル、トリエチルシリル-1-ブチニル、フェニルシリル-1-ブチニル、ジフェニルシリル-1-ブチニル、ヘキシルシリル-1-ブチニル、メトキシシリル-1-ブチニル、ジメトキシシリル-1-ブチニル、トリメトキシシリル-1-ブチニル、エトキシシリル-1-ブチニル、ジェトキシシリル-1-ブチニル、トリエトキシシリル-1-ブチニル、1-シリル-1-ブチニル、ビス(1-ブチニル)シラン、トリ(1-ブチニル)シラン、メチルシリル-1-ブチニル、ジメチルシリル-1-ブチニル、トリメチルシリル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)シラン、トリ(フェニルエチニル)シラン、テトラ(フェニルエチニル)シラン、メチルシリル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)メチルシラン、トリ(フェニルエチニル)メチルシラン、ジメチルシリル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)ジメチルシラン、トリメチルシリル(フェニル)アセチレン、エチルシリル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)エチルシラン、トリ(フェニルエチニル)エチルシラン、ジエチルシリル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)エチルシラン、トリエチルシリル(フェニル)アセチレン、フェニルシリル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)フェニルシラン、ジフェニルシリル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)ジフェニルシラン、トリフェニルシリル(フェニル)アセチレン、ヘキシルシリル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)ヘキシルシラン、トリ(フェニルエチニル)ヘキシルシラン、ビニル(フェニルエチニル)シラン、アリル(フェニルエチニル)シラン、フェニルエチニル(エチニル)シラン、2-ブロビニル(フェニルエチニル)シラン、ベンゾイル(フェニルエチニル)シラン、トリフルオロメチル(フェニルエチニル)シラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)(フェニルエチニル)シラン、4-(フェニルエチニルシリル)トルエン、4-(フェニルエチニルシリル)ス

リル-1-ヘキシン、ビス(1-ヘキセニル)シラン、トリ(1-ヘキセニル)シラン、メチルシリル-1-ヘキシン、ジメチルシリル-1-ヘキシン、トリメチルシリル-1-ヘキシン、エチルシリル-1-ヘキシン、ジエチルシリル-1-ヘキシン、トリエチルシリル-1-ヘキシン、フェニルシリル-1-ヘキシン、ジフェニルシリル-1-ヘキシン、トリフェニルシリル-1-ヘキシン、ヘキシルシリル-1-ヘキシン、ビニルエチニルシラン、メチルシリル-2-ブテン-1-イン、ジメチルシリル-2-ブテン-1-イン、トリメチルシリル-2-ブテン-1-イン、エチルシリル-2-ブテン-1-イン、ジエチルシリル-2-ブテン-1-イン、トリエチルシリル-2-ブテン-1-イン、フェニルシリル-2-ブテン-1-イン、ジフェニルシリル-2-ブテン-1-イン、ヘキシルシリル-2-ブテン-1-イン、1-シリル-1,3-ブタジイン、メチルシリル-1,3-ブタジイン、ジメチルシリル-1,3-ブタジイン、エチルシリル-1,3-ブタジイン、トリエチルシリル-1,3-ブタジイン、フェニルシリル-1,3-ブタジイン、ジフェニルシリル-1,3-ブタジイン、ヘキシルシリル-1,3-ブタジイン、フェニルエチニルシラン、ビス(フェニルエチニル)シラン、トリ(フェニルエチニル)シラン、テトラ(フェニルエチニル)シラン、メチルシリル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)メチルシラン、トリ(フェニルエチニル)メチルシラン、ジメチルシリル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)ジメチルシラン、トリメチルシリル(フェニル)アセチレン、エチルシリル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)エチルシラン、トリ(フェニルエチニル)エチルシラン、ジエチルシリル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)エチルシラン、トリエチルシリル(フェニル)アセチレン、フェニルシリル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)フェニルシラン、ジフェニルシリル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)ジフェニルシラン、トリフェニルシリル(フェニル)アセチレン、ヘキシルシリル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)ヘキシルシラン、トリ(フェニルエチニル)ヘキシルシラン、ビニル(フェニルエチニル)シラン、アリル(フェニルエチニル)シラン、フェニルエチニル(エチニル)シラン、2-ブロビニル(フェニルエチニル)シラン、トリフルオロメチル(フェニルエチニル)シラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)(フェニルエチニル)シラン、4-(フェニルエチニルシリル)トルエン、4-(フェニルエチニルシリル)ス

23

チレン、4-(フェニルエチニルシリル)- α 、 α 、 α -トリフルオロトルエン、メトキシシリル(フェニル)アセチレン、ジメトキシシリル(フェニル)アセチレン、トリメトキシシリル(フェニル)アセチレン、エトキシシリル(フェニル)アセチレン、ジエトキシシリル(フェニル)アセチレン、トリエトキシシリル(フェニル)アセチレン、シリルエン、3-シリルエチニルアニリン、ビス(3-アミノフェニルエチニル)シラン3-(メチルシリルエチニル)アニリン、3-(ジメチルシリルエチニル)アニリン、3-(トリメチルシリルエチニル)アニリン、3-(フェニルシリルエチニル)アニリン、ビス(3-アミノフェニルエチニル)(フェニル)シラン、3-(ジフェニルシリルエチニル)アニリン、ビス(3-アミノフェニルエチニル)ジフェニルシラン、3-(トリフェニルシリルエチニル)アニリンなどが挙げられる。

【0043】反応装置は原料を供給する部分、反応容器内部の攪拌装置、反応容器の温度を制御する部分などからなる。本反応は、無溶媒もしくは溶媒中で反応させることができる。容器内に原料のR₁...-SiH_nで表されるシリル化合物とR¹-C≡CHで表されるエチニル化合物および触媒である金属化合物類、さらに必要に応じて溶媒を仕込む。金属化合物類は溶液で、あるいは溶媒に溶解することなくそのままの状態で仕込むことができる。これらの容器への仕込の順序は特に限定するものではない。反応溶液を所定の温度に制御しつつ、攪拌しながら所定の時間反応させる。所定の反応時間後、蒸留またはカラム分離などの方法により、反応液より生成物を分離精製する。

【0044】原料のR₁...-SiH_nで表されるシリル化合物とR¹-C≡CHで表されるエチニル化合物の仕込みの比率は特に限定するものではないが、好ましくはエチニル化合物100mmolに対し1mmolから1000mmolである。触媒である金属化合物類は単独であるいは二種以上を混合して使用することができる。触媒使用量はR¹-C≡CHで表されるエチニル化合物100mmolに対し0.0001mmolから200mmolである。

【0045】原料のR₁...-SiH_nで表されるシリル化合物またはR¹-C≡CHで表されるエチニル化合物が気体の場合にはそのまま、あるいは高純度窒素、高純度ヘリウム、高純度アルゴンなどの不活性ガスと混合後、1~250kg/cm²Gの圧力で耐圧容器に圧入して反応させることが望ましい。原料のシリル化合物およびエチニル化合物がともに液体または固体の場合には反応容器内は高純度窒素あるいは高純度ヘリウム、高純度アルゴンなどの不活性ガスで置換することが望ましい。シリル化合物またはエチニル化合物の沸点が反応温度以下の場合は不活性ガスの圧入などにより反応圧力を1~250kg/cm²Gに加圧し、原料の沸点を反応温度以

10

20

30

40

50

24

上にすることが好ましい。溶媒としては、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの飽和脂肪族系炭化水素溶媒や、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルベンゼンのような芳香族系炭化水素溶媒や、ジエチルエーテル、n-ブチルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンのようなエーテル系溶媒や、ジクロロメタン、クロロホルムのような含ハログン溶媒や、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのような有機極性溶媒及びこれらの混合溶媒が使用できる。溶媒の量は原料のR¹-C≡CHで表されるエチニル化合物1mmolに対して0.1~40mlが好ましい。また、溶媒に含まれる水分が触媒の活性を低下させる場合があるので、溶媒は予め脱水乾燥したものを用いるのが好ましい。

【0046】反応温度は0~300°C、より好ましくは20~150°Cである。反応圧力は常圧、加圧のいずれでもかまわないが、原料が常圧で気体または反応温度が原料の常圧における沸点よりも高い場合には、耐圧の反応容器を用いて加圧(0~250kg/cm²·G)し、反応温度における原料の状態を液体にすることが望ましい。反応時間は反応温度などにより異なるが0.1~200時間が適切である。

【0047】生成物の精製は、反応液に何も処理を施さない状態で行ってもかまわないが、反応液を水中に分散させることにより触媒を分解分離した後で行うことが好ましい。触媒を分解分離する水は酸性、中性のいずれでもかまわないがHF、HC1、HBr、HI、H₂S O₄、HNO₃、H₂CO₃、H₃PO₄、HClO₄、H₂S、H₂SO₄、H₂S₂O₃などの無機酸またはHCOOH、CH₃COOH、C₂H₅COOH、亜硫酸などの有機酸によりpH0~pH5の酸性状態にしたもののが好ましい。水の量は触媒1mmolに対し0.4ml~400mlである。無溶媒または水に対する溶解度が5wt%以上の反応溶媒を使用した場合は分散させる前に脱水乾燥したベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素溶媒を原料のR¹-C≡CHで表されるエチニル化合物1mmolに対し0.1ml~40ml加えておくことが好ましい。

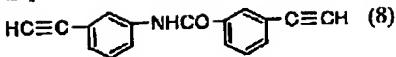
【0048】次に、R²-SiH_n-R³で表されるヒドロシリル化合物とアセチレンまたは一般式(2)で表されるジエチニル化合物を金属化合物類の存在下で反応させることにより一般式(3)で表される繰り返し単位を含むアセチレン結合を有する含ケイ素ポリマーを製造する方法について説明する。本発明におけるR²-SiH_n-R³で表されるヒドロシリル化合物としてはシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、エチルシラン、ジエチルシラン、フェニルシラン、ジフェニルシラン、ヘキシルシラン、ビニルシラン、アリルシラン、エチニルシラ

ン、1-シリル-2-プロピン、ベンゾイルシラン、トリフルオロメチルシラン、1-シリル-3,3,3-トリフルオロプロパン、4-シリルトルエン、4-シリルスチレン、4-シリルエチニルトルエン、4-シリル- α 、 α -トリフルオロトルエン、メトキシシラン、ジメトキシシランシラン、エトキシシラン、ジェトキシシランなどが挙げられる。

【0049】本発明で使用する一般式(2)で表されるジエチニル化合物としては、具体的にはジアセチレン、m-ジエチニルベンゼン、p-ジエチニルベンゼン、o-ジエチニルベンゼン、3,5-ジエチニルトルエン、2,7-ジエチニルナフタレン、5,10-ジエチニルアントラセン、4,4'-ジエチニルビフェニル、ビス(4-エチニルフェニル)メタン、2,2-ビス(p-エチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-エチニルフェニル)トリフルオロプロパン、ビス(4-エチニルフェニル)エーテル、2,2-ビス(p-エチニルフェニル)スルフォン、2,6-ジエチニルビリジン、2,5-ジエチニルチオフェン、化学式(8)(化12)

【0050】

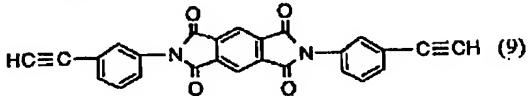
*【化12】



、化学式(9)(化13)

【0051】

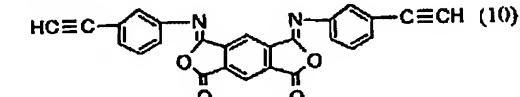
【化13】



、化学式(10)(化14)

【0052】

【化14】

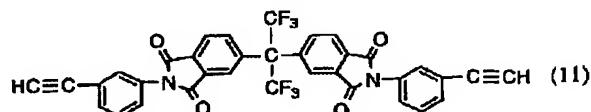


、化学式(11)(化15)

【0053】

【化15】

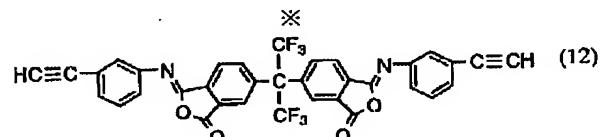
*20



、化学式(12)(化16)

【0054】

*【化16】

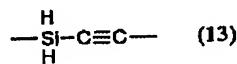


等がある。

【0055】本発明で得られるアセチレン結合を有する含ケイ素ポリマーは、具体的には繰り返し単位が化学式(13)(化17)

【0056】

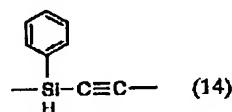
【化17】



、化学式(14)(化18)

【0057】

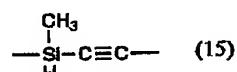
【化18】



、化学式(15)(化19)

【0058】

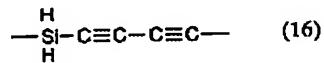
【化19】



、化学式(16)(化20)

【0059】

【化20】

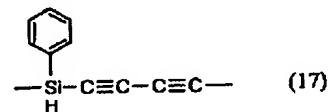


40

、化学式(17)(化21)

【0060】

【化21】

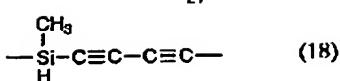


、化学式(18)(化22)

【0061】

50 【化22】

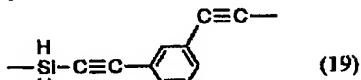
27



シリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン
(化学式(19)) (化23)

【0062】

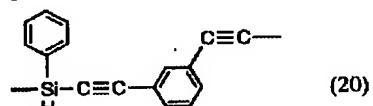
【化23】



シリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、
シリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、
フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニ
レン(化学式(20)) (化24)

【0063】

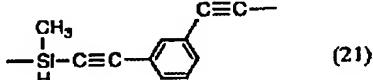
【化24】



フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチ
ニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,2-フェニレ
ンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,3-フェ
ニレンエチニレン(化学式(21)) (化25)

【0064】

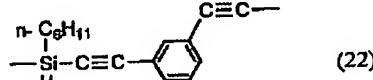
【化25】



ジフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエ
チニレン、メチルシリレンエチニレン-1,4-フェニレ
ンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,2-フェ
ニレンエチニレン、化学式(22) (化26)

【0065】

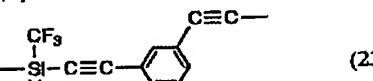
【化26】



ジメチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチ
ニレン、化学式(23) (化27)

【0066】

【化27】



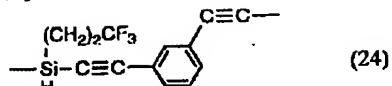
化学式(24) (化28)

10

28

【0067】

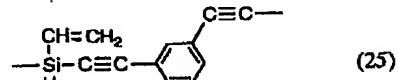
【化28】



、化学式(25) (化29)

【0068】

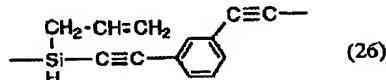
【化29】



、化学式(26) (化30)

【0069】

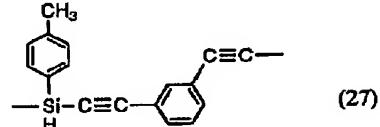
【化30】



、化学式(27) (化31)

【0070】

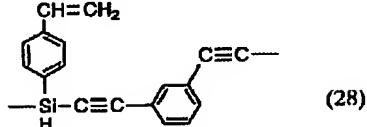
【化31】



、化学式(28) (化32)

【0071】

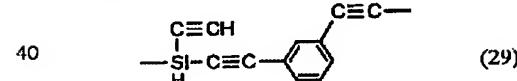
【化32】



、化学式(29) (化33)

【0072】

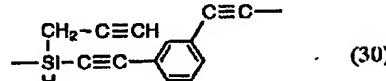
【化33】



、化学式(30) (化34)

【0073】

【化34】

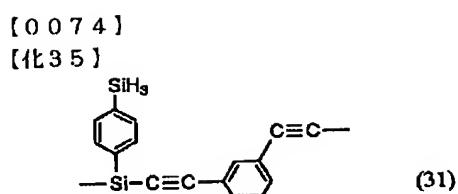


、化学式(31) (化35)

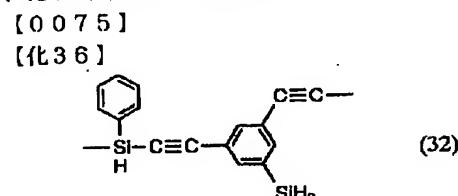
50

(16)

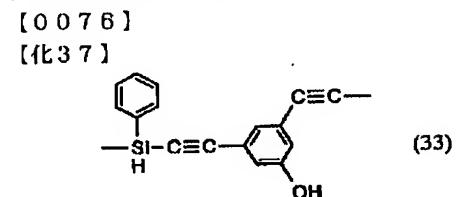
29



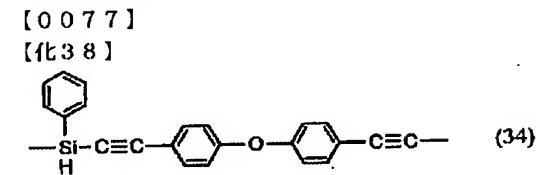
、化学式(32)(化36)



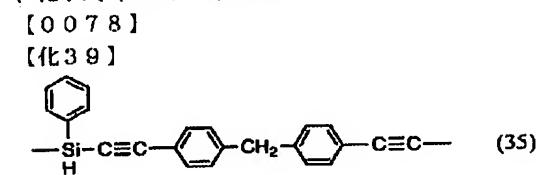
、化学式(33)(化37)



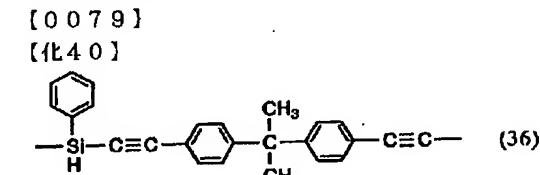
、化学式(34)(化38)



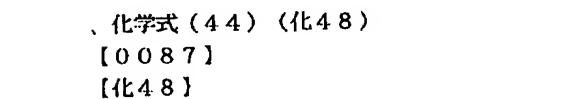
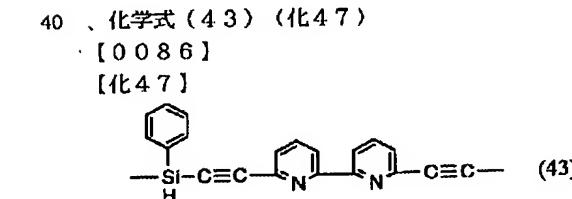
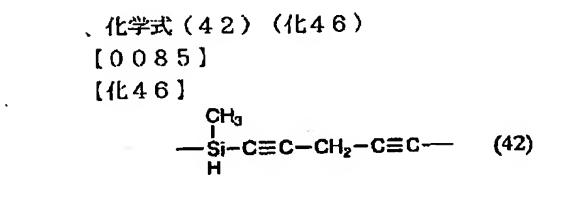
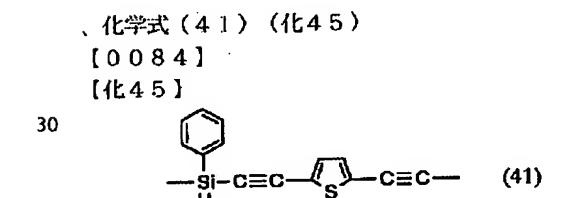
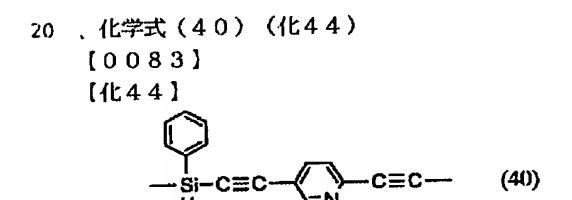
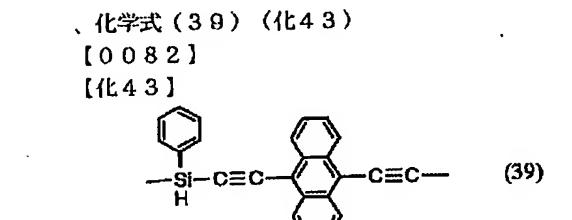
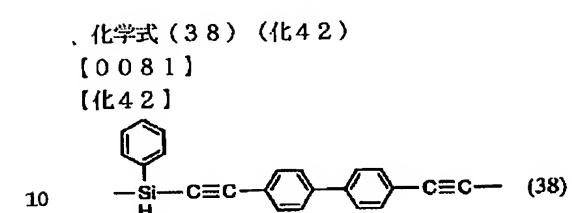
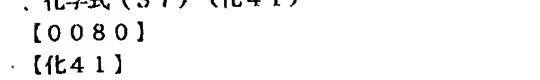
、化学式(35)(化39)

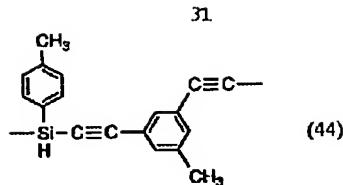


、化学式(36)(化40)



、化学式(37)(化41)

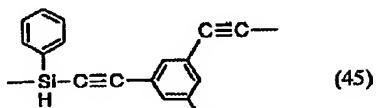




、化学式(45)(化49)

【0088】

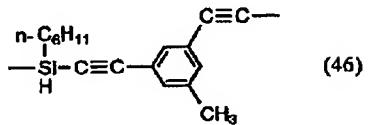
【化49】



、化学式(46)(化50)

【0089】

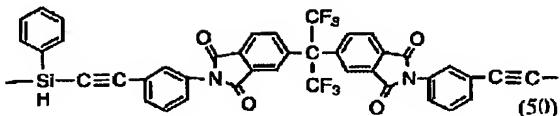
【化50】



、化学式(47)(化51)

【0090】

【化51】

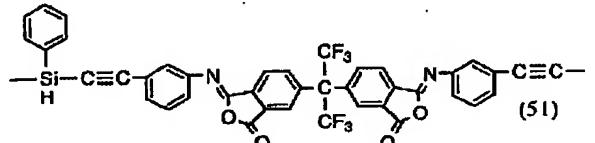


、化学式(51)(化55)

【0094】

※【化55】

※



などである。

【0095】反応装置は原料を供給する部分、反応容器内部の攪拌装置、反応容器の温度を制御する部分などからなる。本反応は、無溶媒もしくは溶媒中で反応させることができる。容器内に原料のR²-SiH₂-R'で表されるヒドロシリル化合物とアセチレンまたは一般式(2)で表されるジエチニル化合物および触媒である金属化合物類、さらに必要に応じて溶媒を仕込む。金属化合物類は溶液状態あるいはそのまま仕込むことができる。これらの容器への仕込の順序は特に限定するものではない。反応溶液を所定の温度に制御しつつ、攪拌しながら所定の時間反応させる。所定の反応時間後、蒸留に

40 よる原料および溶媒の除去、カラム分離もしくはポリマーの貧溶媒中に反応液を分散させるなどの方法により、反応液よりポリマーを分離精製する。

【0096】原料のR²-SiH₂-R'で表されるヒドロシリル化合物とアセチレンまたは一般式(2)で表されるジエチニル化合物の比率は特に限定するものではないが好ましくはジエチニル化合物100mmolに対し10mmolから1000mmolである。触媒である金属化合物類は単独あるいは二種以上を混合して使用することができる。触媒使用量はアセチレンまたはジエチニル化合物100mmolに対し0.0001mmolから200mmolである。

【0097】原料のアセチレンや $R^1-SiH_2-R^3$ で表されるヒドロシリル化合物または一般式(2)で表されるジエチニル化合物が気体の場合にはそのまま、あるいは高純度窒素、高純度ヘリウム、高純度アルゴンなどのなどの不活性ガスと混合後、1~250 kg/cm² Gの圧力で耐圧容器に圧入して反応させることが望ましい。原料のヒドロシリル化合物およびジエチニル化合物がともに液体または固体の場合には反応容器内は高純度窒素あるいは高純度ヘリウム、高純度アルゴンなどの不活性ガスで置換することが望ましい。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレンのような芳香族炭化水素系溶媒や、ジエチルエーテル、n-ブチルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンのようなエーテル系溶媒や、ジクロロメタン、クロロホルムのような含ハログン溶媒や、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのような有機極性溶媒及びこれらの混合溶媒が使用できる。溶媒の量は原料のジエチニル化合物1 mmolに対して0.1~4.0 mlが好ましい。また、溶媒に含まれる水分が触媒の活性を低下させる場合があるので、溶媒は予め脱水乾燥したものを用いるのが好ましい。

【0098】反応温度は0~300°C、より好ましくは20~150°Cである。反応圧力は常圧、加圧のいづれでもかまわぬが、原料が気体または反応温度が原料や溶媒の沸点よりも高い場合には耐圧の反応容器を用いて加圧(0~250 kg/cm² · G)反応を行うことが望ましい。反応時間は反応温度などにより異なるが0.1~200時間が適切である。

【0099】生成物の精製は、反応液に何も処理を施さない状態で行ってもかまわぬが、反応液を水中に分散させることにより触媒を分解分離した後で行うことが好ましい。触媒を分解分離する水は酸性、中性のいずれでもかまわぬがHF、HCl、HBr、HI、H₂S O₄、HNO₃、H₂CO₃、H₃PO₄、HCIO₄、H₂S、H₂SO₃、H₂S₂O₃などの無機酸またはHCOOH、CH₃COOH、C₆H₅COOH、酢酸などの有機酸によりpH0~pH5の酸性状態にしたもののが好ましい。水の量は触媒1 mmolに対し0.4 ml~4.0 mlである。無溶媒または水に対する溶解度が5 wt%以上の反応溶媒を使用した場合は分散させる前に脱水乾燥したベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒を原料の一般式(2)で表されるジエチニル化合物1 mmolに対し0.1 ml~4.0 ml加えておくことが好ましい。

【0100】ポリマーを析出分離する場合に使用できる貧溶媒にはベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素やメタノール、エタノール、プロパ

ノールなどの脂肪族アルコールが挙げられる。貧溶媒の使用量は原料のアセチレンまたはジエチニル化合物1 mmolに対して0.01~2.00 ml、より好ましくは0.1~5.0 mlである。

【0101】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によって説明する。

実施例1

10 100 mlのガラス製容器の内部に磁気攪拌子を設置し、容器内を高純度窒素ガスで置換した。続いて容器内に原料のフェニルシラン5.8 g(5.4 mmol)、フェニルアセチレン5.3 g(5.2 mmol)、溶媒のビス(2-メトキシエチル)エーテル10 ml、触媒のn-ブチルリチウムヘキサン溶液0.103 g(n-ブチルリチウム0.32 mmol相当)を仕込み、80°Cで20時間攪拌を行った。反応後、反応液をGC(ガスクロマトグラフィー)で分析した。生成物としてフェニルエチニル(フェニル)シラン(収率4.4%)およびビス(フェニルエチニル)(フェニル)シラン(収率9%)が得られた。また、反応率はフェニルシラン6.2%、フェニルアセチレン7.7%であった。この結果より、金属化合物類を触媒とすることにより簡便にシリルアセチレン化合物が製造できることが示された。

【0102】実施例2~6

触媒として表1に示す金属化合物類を使用し、その他の条件は実施例1と同じにして8時間反応を行った。結果を表1に示す。

【0103】実施例7~20

触媒として表2に示す金属化合物類を使用し、その他の条件は実施例1と同じにして反応を行った。結果を表2に示す。

【0104】実施例21

触媒としてリチウムビス(トリメチルシリル)アミド1.04 mol/1ヘキサン溶液0.30 ml(0.31 mmol)を用い、その他の条件は実施例1と同じにして反応を行った。80°Cで8時間攪拌を行った。生成物としてフェニルエチニル(フェニル)シラン(フェニルシラン仕込量に対する収率4.0%)およびビス(フェニルエチニル)(フェニル)シラン(フェニルシラン仕込量に対する収率1.3%)が得られた。また、反応率はフェニルシラン5.3%、フェニルアセチレン7.0%であった。

【0105】実施例22

触媒としてナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド1.0 mol/1 THF溶液0.37 ml(0.37 mmol)を使用し、その他の条件は実施例1と同様にして80°Cで2時間攪拌を行った。フェニルエチニル(フェニル)シラン(フェニルシラン仕込量に対する収率3.9%)およびビス(フェニルエチニル)(フェニル)シラン(フェニルシラン仕込量に対する収率1.9%)が得

られた。また、反応率はフェニルシラン6.8%、フェニルアセチレン9.4%であった。

【0106】実施例23

フェニルアセチレンの代わりにm-ジエチニルベンゼン6.7g(5.3mmol)を使用し、その他の条件は実施例1と同様にして80°Cで20時間攪拌を行った。反応液をGCで分析したところフェニルシランの反応率は6.4%、m-ジエチニルベンゼンの反応率は7.6%であった。反応液に脱水トルエン20mlを加え、1規定塩酸水溶液20ml中に分散させた。有機相を1規定塩酸水溶液5mlで洗浄後、純水5mlづつで水相のpHが6になるまで洗浄した。CaSO₄により脱水を行った後、5mmHgで50時間真空乾燥をおこない8.4gのポリマーを得た(収率6.7%)。GPC(ゲルバーミゼーションクロマトグラフィー)によるポリスチレン換算重量平均分子量は約2200であった。さらに分取用GPCカラムを用いて分子量で3600から1600の成分を分取しNMR、IR測定を行った。

¹H-NMR(ppm, CDCl₃) 3.1(C≡C-H), 4.7(SiH₂), 5.1(SiH), 7.3~7.9(Ph-H)。

¹³C-NMR(ppm, CDCl₃) 78.1(-C≡CH), 82.4(-C≡CH), 86.5(Si-C≡C-), 107.2(Si-C≡C-), 122.7(Ph), 128.3~135.9(Ph)。

²⁹Si-NMR(ppm, CDCl₃) -59.8(-SiH₂-Ph), -63.5(>SiH-P), -69.4(>Si<)。

IR(cm⁻¹) 435, 476, 493, 602, 696, 736, 796, 845, 950, 1112, 1167, 1264, 1430, 1474, 1592, 2156, 3069, 3291。

NMR、IRスペクトルからこのポリマーは特開平5-345825の実施例1で合成したポリマーと同じポリ(フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)であることを確認した。この結果より、金属化合物類を触媒とすることにより簡便にアセチレン結合を有する含ケイ素ポリマーが合成できることが示された。

【0107】実施例24

触媒としてバリウムジイソプロポキシド0.26mmol

1、ジエチニル化合物としてm-ジエチニルベンゼン6.2g(4.9mmol)を使用し、その他の条件は実施例23と同様にして80°Cで3.75時間攪拌を行った。反応液をGCで分析したところフェニルシランの反応率は9.0%、m-ジエチニルベンゼンの反応率は9.8%であった。反応液に脱水テトラヒドロフラン60ml及び脱水トルエン20mlを加え、1規定塩酸水溶液20ml中に分散させた。有機相を1規定塩酸水溶液5mlで洗浄後、塩化ナトリウム1.3wt%水溶液5mlづつで水相のpHが6になるまで洗浄した。CaSO₄により脱水を行った後、5mmHgで12時間真空乾燥をおこない9.8gの黄色ポリマーを得た(収率8.3%)。GPC(ゲルバーミゼーションクロマトグラフィー)によるスチレン換算重量平均分子量は約53万であった。またNMR、IRスペクトルは実施例23で合成したポリマーと同じであった。

【0108】実施例25

触媒としてリチウムビス(トリメチルシリル)アミド1.04mol/lヘキサン溶液0.30ml(0.31mmol)を用いその他の条件は実施例23と同様にして80°Cで8時間攪拌を行った。反応液をGCで分析したところフェニルシランの反応率は6.5%、m-ジエチニルベンゼンの反応率は7.8%であった。反応液に脱水トルエン20mlを加え、1規定塩酸水溶液20ml中に分散させた。有機相を1規定塩酸水溶液5mlで洗浄後、塩化ナトリウム1.3wt%水溶液5mlづつで水相のpHが6になるまで洗浄した。CaSO₄により脱水を行った後、5mmHgで50時間真空乾燥をおこない7.9gのポリマーを得た(収率6.8%)。GPC(ゲルバーミゼーションクロマトグラフィー)によるスチレン換算重量平均分子量は2400であった。さらに分取用GPCカラムを用いて分子量で3600から1600の成分を分取した。この成分のNMR、IRスペクトルは実施例23で合成したポリマーと同じであった。

【0109】

【表1】

37
表1

38

実施例	触媒		転化率 (%)		収率 ¹⁾ (%)	
	金属化合物類	使用量 (mmol)	フェニルシラン	フェニルアセレン	AB ²⁾	AB ₂ ³⁾
1	n-ブチリウム	0.32	56	67	40	7
2	フェニルリチウム	0.34	51	63	45	10
3	ジアリカルマニシウム	0.35	9	3	6	0
4	ジエタル亜鉛	0.25	6	4	2	0.2
5	シリコンジエチルナトリウム	0.29	12	7	9	0.3
6	アルマニシウム クロライド	0.31	9	11	0.6	0

1) フェニルシラン仕込量に対する収率

2) AB : フェニルエチニル(フェニル)シラン

3) AB₂ : ピス(フェニルエチニル)(フェニル)シラン

【0110】

20【表2】

表2

実施例	触媒		転化率 (%)		収率 ¹⁾ (%)	
	金属化合物類	使用量 (mmol)	フェニルシラン	フェニルアセレン	AB ²⁾	AB ₂ ³⁾
7	アリウム	0.26	72	97	44	25
8	ジイソブチリキド					
	アリウムジメチキド	0.27	74	98	49	24
10	アリウム	0.27	73	98	46	25
	ジ-テトラキシ					
11	リチウムエキド	0.26	46	43	34	6
12	リチウムフェノキド	0.32	2	0	0	0
13	ナトリウムエトキド	0.31	62	85	44	16
14	カリウムエキド	0.33	10	7	6	0.1
15	マニシウム	0.29	2	3	0	0
	ジエトキド					
16	カリウムジエトキド	0.27	0	0	0	0
17	ストロンチウム	0.28	3	0	0.7	0
	ジイソブチリキド					
18	アルミニウム	0.26	7	2	0	0
	トリエトキド					
19	カリウムトリエトキド	0.27	4	0	0	0
20	銅ジエトキド	0.27	43	95	1	0.4

1) フェニルシラン仕込量に対する収率

2) AB : フェニルエチニル(フェニル)シラン

3) AB₂ : ピス(フェニルエチニル)(フェニル)シラン

【0111】

50 【発明の効果】金属化合物類を触媒とすることにより、

(21)

特開平11-158187

39

40

シリル化合物とエチニル化合物からシリルアセチレン化
合物を、ヒドロシリル化合物とジエチニル化合物より含*

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 08 G 77/08		C 08 G 77/08
77/20		77/20
// C 07 B 61/00	3 0 0	C 07 B 61/00 3 0 0
(72)発明者 伊藤 正義	(72)発明者 藤掛 史朗	
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井	神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井	
化学株式会社内	化学株式会社内	